

Hydraulic sealant, e.g. for sealing off waste from groundwater

Publication number: DE19724939
Publication date: 1998-12-24
Inventor: OTLEWSKI HELMUT (DE); DUNKEL JUERGEN DR (DE); FERNER UWE (DE)
Applicant: GOES GES FUER SANIERUNGSMASNAH (DE)
Classification:
- **International:** **C04B24/26; C04B28/02; C09K3/10; E02D31/00; C04B24/00; C04B28/00; C09K3/10; E02D31/00; (IPC1-7): C09K3/10; C08L33/24; E02B3/16; E02D31/00**
- **European:** C04B24/26N; C04B28/02; C09K3/10
Application number: DE19971024939 19970612
Priority number(s): DE19971024939 19970612

Report a data error here

Abstract of DE19724939

A hydraulic sealing medium, in which non-ionic, cationic or anionic polyacrylamides (PAA) with a mol. wt. of 300,000 to 20 million are used to plasticise the inert and/or sealing-active fillers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 24 939 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 K 3/10
C 08 L 33/24
E 02 B 3/16
E 02 D 31/00

②① Aktenzeichen: 197 24 939.6
②② Anmeldetag: 12. 6. 97
④③ Offenlegungstag: 24. 12. 98

DE 197 24 939 A 1

⑦① Anmelder:
GÖS Gesellschaft für Sanierungsmaßnahmen
Wolfen und Thalheim mbH, 06766 Wolfen, DE

⑦② Erfinder:
Otlewski, Helmut, 06766 Wolfen, DE; Dunkel,
Jürgen, Dr., 06179 Langenbogen, DE; Ferner, Uwe,
06766 Wolfen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:

US 45 68 708
US 37 46 725
US 34 37 625
EP 01 15 137 A1

World Patents Index (Derwent)
Ref.-Nr.75-69645W/42
(zu JP 50036517-A);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hydraulisches Abdichtungsmedium mit wasserlöslichen Polyacrylamiden

⑤⑦ Zur dauerhaften Versiegelung von Festschadstoffdeponien gegen Grundwasserauslaugung wird der hydraulische Kontakt zum Untergrund durch Vororterzeugung von sogenannten Injektionsgelen aus zwei Systemkomponenten unterbunden. Derartige Abdichtungsgele basieren auf Natriumwasserglas und einem Gelbildner, z. B. Kalziumchlorid, Natriumaluminat oder speziellen Tri-Alkoxi-Alkyl-Silanen.

Diese Systeme zeichnen sich zumeist durch kurze Gelbildungszeiten aus und sind dadurch in der Handhabbarkeit stark eingeschränkt bzw. verursachen im Falle der Alkylsilane erhebliche Gestehungskosten.

Das neue hydraulische Abdichtungsmedium verwendet zur Plastifizierung der inerten und/oder abdichtungsaktiven Füllstoffe nichtionische, kationische oder anionische Polyacrylamide mit einer Molmasse zwischen 300000 und 2000000. Das Abdichtungsmedium kann von permanent pastös bis betonartig abbindend eingestellt werden.

Durch Wechselwirkung der eingebrachten Abdichtungsmaterialien mit den Inhaltsstoffen des kontaminierten Grundwassers, wie z. B. Schwefelsäure, kann die Abdichtungswirkung bereits durch relativ dünne Schichteinträge realisiert werden.

Das hydraulische Abdichtungsmedium eignet sich zur dauerhaften Versiegelung von Festschadstoffdeponien gegen Grundwasserauslaugung.

DE 197 24 939 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Abdichtungsmedium mit wasserlöslichen Polyacrylamiden.

Zur Unterbindung der Wechselwirkung zwischen Deponatkörper von Altlasten/Altanlagen und dem Grundwasser werden die verschiedensten Barrieren errichtet, deren Wirksamkeit auf mechanische, chemische und hydraulische Mechanismen beruht. Vielfach stellen sie Kombinationen verschiedener Wirkungsweisen dar und vermindern so den Schadstofftransport ins weite Umfeld. Die Anwendung dieser Maßnahmen ist zugleich abhängig von der Beschaffenheit des natürlichen Untergrundes von Deponien und Altlasten, die als geologische Barriere bezeichnet wird.

Die Beständigkeit klassischer Abdichtungen, wie Stahlgrund- und Bohrpfahlwände steht in direkter Abhängigkeit zur Aggressivität des Deponatkörpers. Die Errichtung einer Sperrschicht zur Ausfüllung von Porenräumen der Bodenschichten mit Montanwachs entsprechend der DE-PS 42 10 473 kommt ohne zusätzliche Stützwände aus.

Die Herstellung derartiger Einphasenschlitzwände gestaltet sich auf Grund der vorzeitigen Erstarrung des Dichtmittels in großen Teufen sehr schwierig. Bei diesem Verfahren werden reaktive Inhaltsstoffe von Deponien zur Unterstützung der Trennwirkung nicht genutzt.

Bei der Versiegelung von Festschadstoffdeponien gegen Grundwasserauslaugung wird der hydraulische Kontakt zum Untergrund durch Insituierung von Injektionsgelen aus zwei Systemkomponenten unterbunden. Derartige Abdichtungsgele basieren auf Natriumwasserglas und einem Gelbildner z. B. Kalziumchlorid, Natriumaluminat oder speziellen Tri-Alkoxi-Alkyl-Silanen. Diese Systeme verhalten sich indifferent zu den Deponiebestandteilen und zeichnen sich zu meist durch kurze Gelbildungszeiten aus. Dadurch sind sie in ihrer Handhabbarkeit stark eingeschränkt bzw. verursachen im Falle der Alkylsilane erhebliche Gestehungskosten.

Es ist Aufgabe der Erfindung ein hydraulisches Abdichtungsmedium zur Versiegelung von Festschadstoffdeponien gegen Grundwasserauslaugung bereitzustellen, das neben einer hohen Handhabungssicherheit eine hervorragende Resistenz gegenüber vorhandenen chemischen Kontaminanten aufweist, bzw. durch Verkrustungsprozesse die Dichtwirkung erhöht.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß zur Plastifizierung der inneren und/oder abdichtungsaktiven Füllstoffe nichtionische, kationische oder anionische Polyacrylamide mit einer Molmasse zwischen 300.000 und 20.000.000 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylamide sind Handelsprodukte der Fa. Cytec/HeGo Biotec GmbH und werden unter der Bezeichnung "Superfloc®" geführt.

Die Bezeichnung abdichtungsaktiver Füllstoff kennzeichnet dessen Eigenschaft mit Substanzen aus dem Deponatkörper eine Reaktion einzugehen und diese gewissermaßen fest in das Dichtungsmedium einzubauen.

Sehr gut geeignete Abdichtungsmedien bestehen aus einem pastösen Zementmörtelgemisch mit 0,1 bis 5 Gewichtsprozent anionischem Polyacrylamid mit einer Molmasse zwischen 6.000.000 und 18.000.000.

Zur Gelmodifizierung der pastösen Abdichtungsmischungen wird Natriumsilikatlösung (Natronwasserglas) verwendet. Der Anteil am Gesamtfeststoffgehalt der Abdichtungsmischung beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%.

Injektionsmischungen, die in den Boden eingepreßt werden, müssen in der Viskosität so eingestellt werden, daß sie unter Druck über weite Strecken pumpfähig sind. Die Zeitdauer der Verarbeitbarkeit muß in Verbindung mit dem Bauablauf und dem Herstellungsvorgang einstellbar sein.

Wichtige Mischungskomponenten sind Bentonite, hydraulische Bindemittel und Wasser, daneben weitere Bestandteile wie z. B. Ton- und Gesteinsmehle, feine Sande, Flugaschen, gebrannter oder gemischter Kalk, gemahlener Marmor, gemahlener Dolomit und Abbindungsadditive.

Bentonit ist ein hochquellfähiger Ton, der zu 60 bis 80 Gew.-% aus dem Tonmineral Montmorillonit besteht. Der Montmorillonit gehört zur Gruppe der Dreischichtminerale aus zwei außen angeordneten Tetraederschichten und einer dazwischen liegenden Oktaederschicht. Ein Teil der Aluminiumionen der Oktaederschicht bzw. der Siliziumionen der Tetraederschichten können durch Ionen niedriger Wertigkeit isomorph ausgetauscht sein. Dabei entsteht jedoch eine negative Oberflächenladung, die durch Anlagerung von Kationen wie Kalzium- oder Natriumionen neutralisiert werden kann. Je nach Art der Kationenanlagerung spricht man dann von Natrium- oder Kalziumbentoniten. Eine wesentliche Eigenschaft der Bentonite ist die innerkristalline Quellung, wobei die angelagerten Kationen bei Vorhandensein von Wasser das Bestreben haben, innerhalb der Quellzeit zu hydratisieren. Dabei kann sich der Abstand zwischen den einzelnen Silikatschichten im Tonmineral erheblich vergrößern. Da Natriumionen bei der Hydratation gegenüber Kalziumionen mehr Wasser aufnehmen, ist die Quellfähigkeit von Natriumbentoniten entsprechend größer. Demgegenüber sind Tonmehle allgemein aus Ein- und Zweischichttonmineralien aufgebaut, die im Vergleich zu Bentoniten eine geringere Austauschkapazität und ein geringeres Hydratationsvermögen und damit auch eine geringere Quellfähigkeit aufweisen. Diese Tonmehle sind auf Grund ihrer Reaktionsträgheit nur unwesentlich an chemischen Prozessen beteiligt und finden daher vornehmlich als sogenannte innerte Füllstoffe Verwendung.

Als aktive Füllstoffe sind dem gegenüber die entsprechenden Kalkverbindungen, Marmor und Dolomit anzusprechen, die wirkungsvoll an chemischen Neutralisationsreaktionen, z. B. in schwefelsauren Medien, teilnehmen.

Als hydraulische Bindemittel fungieren wirkungsvoll die Hochofenzemente. Für sulfatbeständige Hochofenzemente wird nach der DIN 1164 ein Anteil zwischen 36 und 80 Gew.-% Hochofenschlacke und zwischen 20 und 64 Gew.-% gemahlener Portlandzementklinker festgeschrieben.

Zur Begrenzung des Aufbereitungsaufwandes auf der Baustelle und zur Vereinfachung der Qualitätssicherung werden zunehmend Trockenfertigmischungen eingesetzt. Von Silofahrzeugen aus werden die Mischungen auf der Baustelle in Vorratssilos eingeblasen und zur Aufbereitung der Suspensionen mit hoher Energie in Wasser dispergiert und durch Additive modifiziert.

Die Abbindereaktion der Zemente verläuft als topochemische Reaktion an der Oberfläche der Zementpartikel in drei Phasen. Dabei wird Wasser durch Einbau in die Hydratverbindung kristallin gebunden. In der ersten Hydratationsphase – der Erstarrung – bildet sich um die einzelnen Zementpartikel eine Gelhülle, die zu nadelförmigen Strukturen ohne Kontakt zu den benachbarten Zementpartikeln heranwächst. Anschließend bilden sich in der zweiten Hydratationsphase fa-

serförmige Hydratationsprodukte, die die Zwischenräume überbrücken und damit dem Zementleim ein stabileres Grundgefüge verleihen. In der Nacherhärtung – der dritten Hydratationsphase – werden weitere Porenräume durch feinkristalline Hydratationsprodukte besetzt.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Polyacrylamide wird durch Lösen in Wasser zunächst ein Gel mit feststofftragenden Eigenschaften erzeugt. Solche gefüllten Gele sind pumpfähig und binden bei Verwendung von selbstaushärtenden Zementen erst bei Zugabe von Natruimwasserglas als Modifizierungsmittel ab. Der Abbindungsmechanismus ist zur Zeit noch nicht ganz geklärt. Damit ist es möglich, Injektionsgele mit den Eigenschaften dauerplastisch bis hartabbindend einzustellen und durch die Auswahl der Füllungsbestandteile eine Anpassung an das jeweilige Milieu zu garantieren.

Damit können die bisherigen Bentonitsuspensionen optimiert bzw. bentonitfreie Abdichtungsmedien mit hervorragender Füll- und Abdichtwirkung eingesetzt werden.

Wesentliche Einflußfaktoren für die infragekommende Injektionstechnik sind u. a. bodenphysikalische Gegebenheiten, Stabilität der Injektionsmittel bei pH-Wert-Schwankungen, die Anwendbarkeit der Injektionsverfahren und Injektionsregime in Abhängigkeit von der Injektionszielsetzung. Generell unterscheidet man bei Injektionsverfahren in das sehr universell einsetzbare Hochdruckinjektionsverfahren (jet-grouting), bei dem das Gesteinsgefüge durch den Eintrag des Dichtungsmittels über Düsenstrahlinjektion verändert wird und in die Verfahren der Poren- und Kluftinjektionen. Letztere werden als Packerinjektionen bei Festgesteinen und als Manschettenrohr-Injektionen im Lockergestein eingesetzt.

Die Einsetzbarkeit eines Injektionsverfahrens hängt maßgeblich von bodenmechanischen Parametern wie Korngrößenverteilung und Durchlässigkeit ab, wird aber auch durch die differenten Eigenschaften verschiedener Dichtstoffe bestimmt. Feststoffinjektionen, bei denen Bentonit-Zement-Suspensionen (BZS) in vorhandene Porenräume injiziert werden, sind in Lockergesteinen mit k_f -Werten $> 10^{-3}$ m/s einsetzbar. Begrenzendes Kriterium hierbei ist die Voraussetzung, daß die Feststoffanteile der Dichtstoffe in die abzudichtenden Hohlräume eindringen und die erforderliche Endreichweite gewährleisten müssen. Für k_f -Werte von 10^{-3} bis 10^{-7} m/s werden, je nach Zielsetzung der Maßnahme, Weichgelinjektionen zur Abdichtung und Hartgelinjektion zur Verfestigung eingesetzt.

Bei k_f -Werten $< 10^{-7}$ m/s ist eine Injizierbarkeit nur bei jet-grouting-Verfahren erfolgversprechend.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Darstellung der Abdichtwirkung eines erfindungsgemäßen Weichgels gegenüber einer durchlässigen Deponiesole wurden 6 je 2 Liter fassende Bechergläser 10 cm hoch mit feinem Quarzsand gefüllt, mit destilliertem Wasser bis zur Sandoberkante gesättigt mit einer 2 cm dicken Weichgelschicht versehen und mit einer 10 cm hohen 1 gew.-%igen Schwefelsäurelösung überschichtet. Ein 7. Becherglas wurde analog vorbereitet. Es enthielt keine Weichgelschicht und diente als Vergleich. Die Flüssigkeitsminisken wurden markiert und die verdunstete Flüssigkeit aller 4 Tage durch Nachfüllen mit destilliertem Wasser ergänzt. Nach 12 Wochen wurden die Versuche abgebrochen und ausgewertet, die pH-Werte der Quarzsandschichten gemessen und die Gelkante visuell beurteilt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Weichgele wurde folgende Rezeptur benutzt:

Wasser: 750 ml

Polyacrylamid: 6 g

Dolomit: 550 g

gebrannter Kalk: 350 g.

Wie zu erwarten, besitzt reiner Quarzsand keinerlei Stoppwirkung gegenüber der eindiffundierenden Schwefelsäure. Beim Vergleichsversuch hatte sich die Überschichtungsschwefelsäure gleichmäßig verteilt. Die erfindungsgemäßen Dichtgele hatten den Durchtritt der Schwefelsäure total verhindert und sich an der Grenzfläche Gel/Schwefelsäure zu feinkristallinen Deckschichten umgesetzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Sperrwirkung eines gefüllten Polyacrylamidweichgels gegenüber Schwefelsäure

	Polyacrylamidgel	pH-Wert Sandschicht	Kantenbegrenzung Gel / Schwefelsäure	pH-Wert Überstandswasser
5				
10	Versuch 1 ohne Polyacrylamidgel (Vergleich)	1	kein Dichtgel eingesetzt	1
15				
20	Versuch 2 Superfloc C491 K (Erfindung)	5,8	scharf, mit feinem Kristallüberzug	6,2
25	Versuch 3 Superfloc C498 (Erfindung)	5,5	scharf, mit feinem Kristallüberzug	6,3
30	Versuch 4 Superfloc N100 (Erfindung)	5,6	deutlich, feine überlagerte Ausschwemmungen mit Kristalleinschlüssen	6,2
35				
40	Versuch 5 Superfloc N1906 (Erfindung)	5,7	deutlich, feine überlagerte Ausschwemmungen mit Kristalleinschlüssen	6,3
45				
50	Versuch 6 Superfloc A100 (Erfindung)	5,8	scharf, mit feinem Kristallüberzug	6,4
55	Versuch 7 Superfloc A185 (Erfindung)	5,7	scharf, mit feinem Kristallüberzug	6,2

60

Beispiel 2

Es wurden drei pumpfähige, aushärtende Einkapselungsgele aus folgenden Komponenten hergestellt:

65 Teil 1

900 ml Wasser

150 ml Natriumwasserglas (25 gew.-%ig)

10 g Polyacrylamid (Superfloc C491K oder Superfloc N100 oder Superfloc A110)

Teil 2

200 g Hochofenzement

100 g Kalziumbentonit

150 g Kalziumhydroxid

200 g feiner Sand (Körnung 0 bis 1).

5

Zunächst wurde ein Weichgel aus den Komponenten des Teil 1 erzeugt, das lagerstabile Eigenschaften über mehrere Wochen besitzt.

Nacheinander wurden die Bestandteile des Teil 2 in das Weichgel eingetragen.

Die so hergestellten Gele füllten vorhandene Hohlräume beim Einpressen in die zu verfestigende Schicht sehr gut aus, sind unanfällig gegenüber pH-Wert-Schwankungen des Umgebungsniveaus und erhärten nach etwa 5 Stunden.

Für alle drei Einkapselungsgele wurden Durchlässigkeitswerte von $k \cdot 10^{-11}$ m/s ermittelt.

Wird im Teil 1 das Polyacrylamid weggelassen, entsteht eine Mischung, die innerhalb von Minuten betonartig erstarrt.

Patentansprüche

15

1. Hydraulisches Abdichtungsmedium mit wasserlöslichen Polyacrylamiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Plastifizierung der innerten und/oder abdichtungsaktiven Füllstoffe nichtionische, kationische oder anionische Polyacrylamide mit einer Molmasse zwischen 300.000 und 20.000.000 eingesetzt werden.

2. Hydraulisches Abdichtungsmedium gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß es aus einem pastösen Zementmörtelgemisch mit 0,1 bis 5 Gewichtsprozent anionischem Polyacrylamid mit einer Molmasse zwischen 6.000.000 und 18.000.000 besteht.

3. Hydraulisches Abdichtungsmedium gemäß Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß es zur Gelmodifizierung Natriumsilikatlösung (Natronwasserglas) enthält.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -